

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類7 C07C 19/08, 19/10, 17/383	A1	(11) 国際公開番号  (43) 国際公開日	WO00/29361 2000年5月25日(25.05.00)
(21) 国際出願番号  (22) 国際出願日  (30) 優先権データ 特願平10/323496	PCT/JP99/06255 1999年11月10日(10.11.99) 1998年11月13日(13.11.98) JP	(81) 指定国 JP, US, 欧州特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  添付公開書類 国際調査報告書	
(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 中田龍夫(NAKADA, Tatsuo)[JP/JP] 井本匡美(IMOTO, Masayoshi)[JP/JP] 柴沼 俊(SHIBANUMA, Takashi)[JP/JP] 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 青山 蔦, 外(AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP)			
(54) Title: AZEOTROPIC COMPOSITION COMPRISING 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROPROPANE AND 1,1,1-TRIFLUORO-3-CHLORO-2-PROPENE, METHOD OF SEPARATION AND PURIFICATION OF THE SAME, AND PROCESS FOR PRODUCING 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROPROPANE AND 1,1,1-TRIFLUORO-3-CHLORO-2-PROPENE			
(54) 発明の名称 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンおよび1,1,1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから成る共沸組成物 およびそれを用いる分離精製方法、ならびに1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンおよび1,1,1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの製造方法			
(57) Abstract A mixture comprising at least 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and 1,1,1-trifluoro-3-chloro-2-propene is subjected to a distillation step to obtain a distillate comprising an azeotropic composition consisting substantially of 1,1,1,3,3-pentafluoropropane and 1,1,1-trifluoro-3-chloro-2-propene. From the distillate is obtained a bottom comprising 1,1,1,3,3-pentafluoropropane or 1,1,1-trifluoro-3-chloro-2-propene which each has been separated from the other and purified.			

少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから実質的に成る共沸組成物を含んで成る留出物を得、分離精製された1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンもしくは1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る缶出物を得る。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LT リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レント	SK スロ伐キア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BF ブルガリア・ファン	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴー
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	ML マリ	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MR モーリタニア	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MW マラウイ	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MX メキシコ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	NE ニジェール	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NL オランダ	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NO ノールウェー	YU ユーロースラビア
CU キューバ	JP 日本	NZ ニュージーランド	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	PL ポーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PT ポルトガル	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	RO ルーマニア	
DK デンマーク	KR 韓国		

## 明細書

1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから成る共沸組成物およびそれを用いる分離精製方  
5 法、ならびに1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの製造方法

## 技術分野

本発明は1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパン（以下、「R-245  
10 fa」とも称す。）と1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン  
(以下、「R-1233zd」とも称す。)の共沸組成物、および少なくともR-  
245faとR-1233zdを含んで成る混合物からR-245faまたは  
R-1233zdを分離精製する方法に関する。R-245faは、オゾン層を  
破壊する恐れが実質的ないと考えられている有用な化合物であり、例えば、H  
15 FC発泡剤、冷媒、熱媒体および噴射剤として利用可能なものである。

## 背景技術

R-245faは、1, 1, 1, 3, 3-ペントクロロプロパンを触媒の存在  
下においてフッ化水素（以下、「HF」とも称す。）でフッ素化することにより  
20 容易に合成出来ることが、国際公開WO 96/01797号に記載されている。  
この反応ではR-1233zdが中間体として副生し、目的物であるR-245  
faの不純物として混入する。

また、特開平9-183740号には、1, 1, 1, 3, 3-ペントクロロプロパンのフッ素化反応を気相で行う方法が記載されている。この方法においても、  
25 反応生成物はR-1233zdおよびR-245faを含む混合物となる。また、  
特開平9-241188号には、R-1233zdを液相フッ素化して1, 1,  
1, 3, 3-ペントクロロプロパンを製造する方法が記載されている。この方法  
においても、反応生成物はR-1233zdおよびR-245faを含む混合物  
となる。また、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロパンおよび/または1, 1,

3, 3-テトラクロロプロペニのフッ素化反応により 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得る方法もあるが、この場合も生成物には R-245fa とともに R-1233zd が含まれる。

5 このように、いずれのフッ素化反応においても目的物たる R-245fa を含む反応生成物中に R-1233zd が不純物として含まれる。そして、この不純物を含む反応生成物から R-245fa を分離精製する必要がある。また、そのような反応生成物から R-1233zd を回収して反応に再使用することが生産コスト等の点からも望ましい。

10 本明細書において、「分離精製」なる用語は、特定の 2 つ以上の着目成分（例えば R-245fa および R-1233zd）を含んで成る混合物ストリームが所定の工程（例えば蒸留工程）に付されることにより、そのストリーム中の一つの着目成分（例えば R-245fa）の濃度（a）の他方の着目成分（例えば R-1233zd）の濃度（b）に対する割合（a/b）が大きくなつた（a' / b' となる場合、但し、a' / b' > a / b）別のストリームが得られる場合に、  
15 着目成分 R-245fa が分離濃縮されるという意味で使用する。

### 発明の開示

上述のように、R-245fa を分離精製するためには反応生成物中の R-1233zd を取り除く必要がある。R-1233zd には (E) 体と (Z) 体の 20 2 種の幾何異性体があり、(E) 体の沸点は 20.5°C、(Z) 体の沸点は 35°C である。一方、R-245fa の沸点は約 15°C である。したがつて、R-1233zd の 2 種の幾何異性体のうち (E) 体は、その沸点が R-245fa の沸点と近いため、両者を分離することは特に困難である。

これまでにも R-1233zd 等のオレフィンの除去が試みられており、例えば国際公開 WO 97/37955 号には、塩素付加による分離方法が記載されている。しかし、R-1233zd を塩素付加物として分離する方法では、R-1233zd を R-245fa の生成反応に再利用することできない。すなわち、塩素付加物の生成は R-1233zd の回収率の低下の原因となり、生産コストを上昇させる。

このように、これまでR-245faの反応生成物中に含まれるR-1233zdの有効な分離方法は見出されていない。

本発明はかかる実情に鑑み、少なくともR-245faおよびR-1233zdを含んで成る混合物から、R-1233zdを他の化合物に変えない、すなわちR-1233zdの回収・再利用が可能であるR-245faおよび/またはR-1233zdの分離精製方法を提供することを課題としてなされたものである。

本発明者らはR-245fa中に含まれるR-1233zdの分離方法を鋭意検討の結果、これらがほぼ常圧でR-245fa : R-1233zdが約63:37の共沸組成物を形成することを初めて見い出し、本発明を完成した。ここで共沸組成物を形成するのはR-1233zdの異性体のうち(E)体である(以降、(E)体を「(E)R-1233zd」とも称す)。また、これまでこれらが共沸組成物を形成することについては全く知られていない。なお、これらの化合物は加圧状態でも共沸混合物を形成する。

したがって、第1の要旨において、本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンから実質的に成る共沸組成物(または共沸混合物)を提供する。この共沸組成物において、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン/1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンのモル比は64~62/36~38(圧力は常圧、共沸温度14°C)である。

この共沸組成物は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを含んで成る混合物(例えば、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを生成する反応生成物)から、いずれか一方の成分を分離するために蒸留操作を実施する場合において、還流物として使用できるという有用な用途がある。

第2の要旨において、本発明は、少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを含んで成る混合物から1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンまたは1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを分離精製する方法を提供する。

すなわち当該方法は、少なくとも 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンから実質的に成る共沸組成物を含んで成る留出物を得、

1) 実質的に 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを含まない 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法；あるいは、

2) 実質的に 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含まない 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンの分離精製方法

である。

15 分離精製される化合物は、蒸留工程に付される混合物、すなわち供給原料中の R-245fa / (E) R-1233zd 比に応じて決定される。

供給原料中の R-245fa / (E) R-1233zd 比が蒸留工程の操作圧力における共沸混合物の R-245fa / (E) R-1233zd 比よりも大きい場合、例えば常圧の操作では供給原料中における (E) R-1233zd の割合が 37 モル%以下である場合には、R-245fa と (E) R-1233zd の共沸組成物を含んで成る留出物を得、その一部分を還流として用いる蒸留操作により、蒸留工程の缶出として実質的に (E) R-1233zd を含まない、R-245fa を含んで成る缶出物を得ることができる。

この場合、缶出物には R-1233zd の (Z) 体（以下、「(Z) R-1233zd」とも称す）が含まれるが、これを分離して更に純度の高い R-245fa を得るために、缶出物を分留して R-245fa と (Z) R-1233zd を分離すればよい。

反対に、供給原料中の R-245fa / (E) R-1233zd 比が蒸留工程の操作圧力における共沸混合物の R-245fa / (E) R-1233zd 比よ

りも小さい場合、例えば常圧の操作では供給原料中における (E) R-1233-z d の割合が 37 モル%以上である場合には、R-245fa と (E) R-1233-z d の共沸組成物を含んで成る留出物を得、その一部分を還流として用いる蒸留操作により、蒸留工程の缶出として実質的に R-245fa を含まない、

5 (E) R-1233-z d を含んで成る缶出物を得ることができる。

この場合においても缶出物には (Z) R-1233-z d が含まれるが、缶出物を分離すれば、(E) R-1233-z d と (Z) R-1233-z d を分離することができる。

10 R-245fa または (E) R-1233-z d を分離精製する場合、供給原料中にフッ化水素がさらに含まれていてもよい。その場合、留出物は、R-245fa および (E) R-1233-z d から実質的に成る共沸組成物ならびにフッ化水素から実質的に成る。また、缶出物にフッ化水素が含まれる場合がある。缶出物からフッ化水素が含まれる場合において、フッ化水素を分離したい場合には、一般的に用いられる方法、例えば蒸留、抽出、水洗、または分液などの方法を用いて分離すればよい。

#### 図面の簡単な説明

20 図1は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン/1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンの気液平衡関係を示すグラフである。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の分離精製方法はいずれも、通常用いられる蒸留装置を使用して、連続またはバッチ式で行うことができるが、一般的には連続式で実施するのが好ましい。蒸留装置の形式は特に限定されず、一般的な蒸留塔、例えば充填塔もしくは棚段塔等を使用できる。蒸留操作に採用する操作条件は、使用する蒸留装置、共沸温度およびユーティリティの制約等を考慮して、当業者が適当に選択できる。

25 この蒸留操作の還流として、留出する共沸組成物を凝縮後そのまま使用するのが好ましい。

例えば、蒸留操作の圧力は 0~10 kgf/cm<sup>2</sup>-G であることが好ましい。蒸留

装置の段数についても、装置に供給される混合物の組成ならびに留出物および缶出物の分離の程度（例えば不純物濃度）、還流比等に応じて適当に選択できる。

本発明の分離精製方法には、目的とする化合物を缶出物として得る方法のほか、共沸組成物がすべて留出した後、目的とする化合物を留出させ、これを凝縮することによって得られる方法も含まれる。目的物を留出させることにより、高沸点化合物が含まれないという利点がある。

本発明の分離精製方法は、原料として：

- 1) 1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパン；
- 2) 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペン；または
- 3) 1, 1, 1, 3-テトラクロロプロペンおよび／または1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペン

を（あるいは1）、2）および3）のいずれかを組み合わせたものを）、適当な触媒の存在下でフッ化水素によってフッ素化させて得られる反応生成物であって、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンと1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとを含んで成る混合物を蒸留操作に付して実施することが好ましい。フッ素化反応が気相で行われる場合、得られた気相組成物を凝縮して蒸留工程に付すことが望ましい。なお、このようにして得られる混合物には通常、(E) R-1 2 3 3 d z と (Z) R-1 2 3 3 d z が約10 : 1 (モル比) の割合で存在する。

上記の混合物にはフッ化水素が含まれていてもよい。その場合には、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンおよび1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンから実質的に成る共沸組成物ならびにフッ化水素が留出されることとなる。フッ化水素は、例えば上記反応における未反応フッ化水素であつてよい。

また、反応生成物たる混合物より一部の未反応フッ化水素を分液で取り除いた後、有機物に富む層を蒸留操作に付して1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンまたは1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンの分離精製を実施することもできる。

本発明の分離精製方法を実施するに際し、上記フッ素化反応が液相反応である

場合には、蒸留装置は反応器と一体になっていてもよい。より具体的には、H.F.-溶媒中で上記原料1)、2) および3) のいずれか1つ、または2以上を組み合わせたものをフッ素化する場合に、生成するR-245faを反応器を兼ねる。

蒸留塔より缶出物として抜き出す場合をこの態様として示す。

5 本発明の分離精製方法は、上記原料1)、2)および3)のいずれか1つ、または2以上を組み合わせたものをフッ化水素によりフッ素化させて1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを製造する方法に適用することができ、フッ素化反応により生成する1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンと1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとを含んで成る反応生成物を蒸留操作に付して、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンと1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンとを含んで成る共沸組成物を留出させ、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを実質的に含まない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする。<u>ペンタフルオロプロパンの製造方法を提供する。

る 1, 1, 1, 3, 3-ヘンタフルオロプロパンを含む。  
15 なお、この製造方法においては反応生成物に未反応のフッ化水素が含まれてい  
てもよい。その場合には、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペ  
ン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、およびフッ化水素を含んで  
成る反応生成物を蒸留操作に付して、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-  
2-プロペンおよび1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンから実質的に  
20 成る共沸組成物、ならびにフッ化水素を含んで成る留出物を得、1, 1, 1-ト  
リフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを実質的に含まない1, 1, 1, 3, 3-  
ペンタフルオロプロパン缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1, 3, 3-  
ペンタフルオロプロパンの製造方法を提供することができる。この場合、缶出物  
25 にフッ化水素がさらに含まれる場合があり、その場合、1, 1, 1, 3, 3-ペ  
ンタフルオロプロパンとフッ化水素とは蒸留、抽出、または水洗等によって分離  
することができる。

本発明の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法において留出物として得られるR-245faおよびR-1233zdの共沸組成物は、R-1233zdを原料および/または生成物として含むフッ素化反応工程にリ

サイクルすることができる。このことにより、留出されたR-1233zdを1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造において有効に使うことができる。そのような製造は、例えば、上記において説明した本発明により提供される製造方法に基づいて実施されるものである。

5 また、本発明の1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンの分離精製方法において留出物として得られるR-245faおよびR-1233zdの共沸組成物は、R-1233zdを生成物として含むフッ素化反応工程にリサイクルすることができる。このことにより、留出されたR-1233zdを1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンの製造において有効に使うことができる。そのような製造は、例えば、上記において挙げた原料1) または10 3) をフッ化水素によりフッ素化することにより実施される。

上記原料1)、2) および3) のいずれか1つ、または2以上を組み合わせたものをフッ素化反応させてR-245faを製造する方法は、特開平9-241188号公報、特開平9-183740号公報および国際公開WO/96/0115 797号に記載された方法を参照できる。

本発明の分離精製方法は、上述のとおりR-245faを製造する反応系からの流出物に適用することが好ましいが、R-245faおよび(E) R-1233zdを含んで成る混合物、あるいはR-245fa、(E) R-1233zdおよびHFを含んで成る混合物であれば他のソースからのものにも適用できる。

20 また、混合物が、R-245fa、(E) R-1233zdおよびHFに加えて、他の成分を含む場合、そのような他の成分はR-245fa、(E) R-1233zdおよびHFに対する親和性および蒸留工程の操作条件等に応じて、留出する共沸組成物と挙動をともにしたり、あるいは缶出するR-245faもしくは(E) R-1233zdと挙動を共にする。場合により、そのような他の成分は25 留出物および缶出物の双方と挙動を共にする。

### 産業上の利用の可能性

このように本発明の共沸組成物を留出物とする蒸留工程を使用する本発明の分離精製方法によれば、R-245faと(E) R-1233zdを含んで成る混

合物から効率的に、精製された R-245fa または (E) R-1233zd を缶出物として得ることができる。また、留出物として抜き出される共沸組成物は還流としてフッ素化工程に戻され、共沸組成物中の (E) R-1233zd はフッ素化されて R-245fa を生成するので、本発明の分離精製方法は原料の回収・再利用の点からも有用である。

5

### 実施例

#### (実施例 1)

R-245fa と (E) R-1233zd の気液平衡を、常圧にて次の方法で

10

測定した。

所定量の R-245fa および (E) R-1233zd をオスマー気液平衡測定装置に導入し、充分に還流を行った後、スチル（液相）および還流液（気相）のサンプリングを行いガスクロマトグラフィーにより組成分析を行った。得られた結果（液相および気相中の R-245fa のモル分率）を表 1 および図 1 に示す（残部は (E) R-1233zd）。

15

表 1

液相 (モル%)	気相 (モル%)	温度 (°C)
1 5	2 1	2 0
2 8	3 3	1 8
4 3	4 7	1 6
6 3	6 3	1 4
8 1	7 8	1 4 . 3
8 8	8 5	1 4 . 6
9 7	9 6	1 5

25

#### (実施例 2)

1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ素化反応させて得られた反応生成物であって、1 モル% の (E) R-1233zd を含む R-245fa /

R-1233zdの混合物1257gを40段のオルダーショウ蒸留塔を用いて、操作圧力（塔頂）0kgf/cm<sup>2</sup>-G、塔頂温度14°Cで精留を行った。塔頂から(E)R-1233zdおよびR-245faの共沸組成物を留出させ、合わせて33gのR-1233zdおよびR-245faを抜き出した。その結果、蒸留塔の塔底から純度が99.9モル%以上のR-245faを1220g得ることができた。

5

## (実施例3)

1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ素化反応させて得られた反応生成物であって、10モル%の(E)R-1233zdを含むR-245fa/R-1233zdの混合物1366gを40段のオルダーショウ蒸留塔を用いて、操作圧力（塔頂）0kgf/cm<sup>2</sup>-G、塔頂温度14°Cで精留を行った。塔頂から(E)R-1233zdおよびR-245faの共沸組成物を留出させ、合わせて340gの(E)R-1233zdおよびR-245faを抜き出した。その結果、蒸留塔の塔底から純度が99.9モル%以上のR-245faを1021g得ることができた。

15

## (実施例4)

1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを気相でフッ素化反応させて得られた1モル%のR-245faを含む(E)R-1233zd/R-245faの混合物1355gを40段のオルダーショウ蒸留塔を用いて、操作圧力（塔頂）0kgf/cm<sup>2</sup>-G、塔頂温度14°Cで精留を行った。塔頂から(E)R-1233zdおよびR-245faの共沸組成物を留出させ、合わせて41gのR-245faおよびR-1233zdを抜き出した。その結果、蒸留塔の塔底から純度99.9モル%以上のR-1233zdを1310g得ることができた。

25

## 請求の範囲

1. 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから成る共沸組成物。
- 5 2. 共沸組成物の1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン/1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンのモル比が64~62/36~38である請求の範囲1に記載の共沸組成物。
- 10 3. 少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから実質的に成る共沸組成物を含んで成る留出物を得、実質的に1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含まない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法。
- 15 4. 少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンから実質的に成る共沸組成物を含まない留出物を得、実質的に1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの分離精製方法。
- 20 5. 少なくとも1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンおよびフッ化水素を含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンの共沸組成物ならびにフッ化水素から実質的に成る留出物を得、実質的に1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含まない1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを

含んで成る缶出物を得ることを特徴とする 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法。

6. 缶出物がさらにフッ化水素を含む請求の範囲 5 に記載の 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離精製方法。

5 7. 少なくとも 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンおよびフッ化水素を含んで成る混合物を蒸留工程に付して、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンおよび 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンの共沸組成物ならびにフッ化水素から実質的に成る留出物を得、実質的に 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含まない 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを含んで成る缶出物を得ることを特徴とする 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロ-2-プロペンの分離精製方法。

10 8. 缶出物がさらにフッ化水素を含む請求の範囲 7 に記載の 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンの分離精製方法。

15 9. 蒸留工程に付される混合物が、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンのフッ素化による反応生成物である請求の範囲 3 ~ 8 のいずれか一項に記載の分離精製方法。

20 10. 蒸留工程に付される混合物が、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロ-2-プロペンのフッ素化による反応生成物である請求の範囲 3 ~ 8 のいずれか一項に記載の分離精製方法。

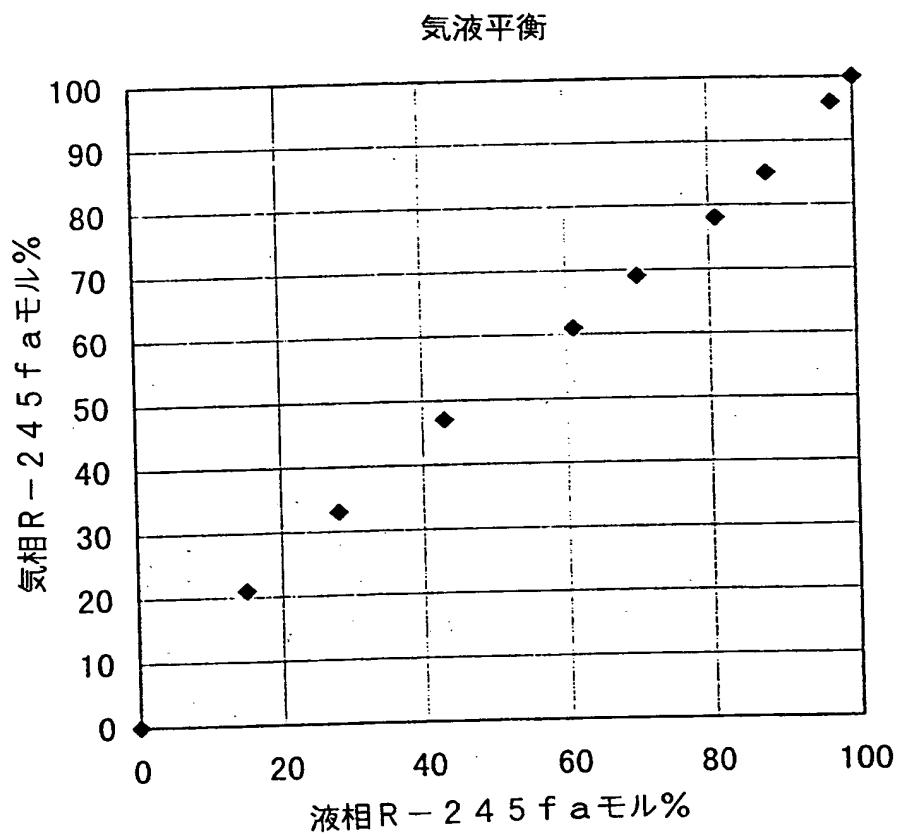
11. 蒸留工程に付される混合物が、1, 1, 1, 3-テトラクロロプロペンおよび/または 1, 1, 3, 3-テトラクロロプロペンのフッ素化による反応生成物である請求の範囲 3 ~ 8 のいずれか一項に記載の分離精製方法。

25 12. 請求の範囲 3、請求の範囲 5 および請求の範囲 6 のいずれか一項に記載の蒸留工程により得られた 1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンと 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンの共沸組成物を含んで成る留出物を 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを原料および/または生成物として含むフッ素化反応工程にリサイクルする 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。

13. 請求の範囲4、請求の範囲7および請求の範囲8のいずれか一項に記載の蒸留工程により得られた1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンと1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンの共沸組成物を含んで成る留出物を1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを生成物として含むフッ素化反応工程にリサイクルする1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンの製造方法。

This Page Blank (uspto)

Fig. 1



This Page Blank (uspto)

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP99/06255

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C19/08, 19/10, 17/383

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C07C19/08, 19/10, 17/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN), WPIDS (STN)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X; A	EP, 864554, A1 (Central Glass Company, Limited), 16 September, 1998 (16.09.98), page 2, lines 16 to 25 & JP, 10-310541, A page 2, Column 2, lines 21 to 39	1-2; 3-13
X; A	JP, 9-241189, A (Central Glass Co., Ltd.), 16 September, 1997 (16.09.97), Claims; Par. Nos. [0016], [0029], [0032] to [0033] (Family: none)	3,5,6,9-12; 1,2,4,7,8,13
Y; A	WO, 97/24307, A1 (Daikin Industries Ltd.), 10 July, 1997 (10.07.97), page 7, lines 16 to 21; example 3 & JP, 9-183740, A & EP, 877009, A1 page 5, lines 14 to 17; EXAMPLE 3	12; 1-11,13
A	DE, 19716337, A1 (Elf Atochem S.A.), 20 November, 1997 (20.11.97) & FR, 2748473, A1 & GB, 2313118, A1 & JP, 10-87523, A	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
16 December, 1999 (16.12.99)

Date of mailing of the international search report  
11 January, 2000 (11.01.00)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/06255

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US, 5616819, A (Laroche Industries Inc.), 01 April, 1997 (01.04.97) & WO, 97/08117, A1 & EP, 854847, A1	1-13
A	WO, 9727163, A1 (Daikin Industries Ltd.), 31 July, 1997 (31.07.97) & JP, 9-263553, A & EP, 885863, A1	1-13
P A	WO, 9948849, A1 (Daikin Industries Ltd.), 30 September, 1999 (30.09.99) & JP, 11-269105, A	1-13

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C07C19/08, 19/10, 17/383

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C07C19/08, 19/10, 17/38

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

CAPLUS(STN), REGISTRY(STN), WPIDS(STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X; A	EP, 864554, A1(Central Glass Company, Limited) 16.9月. 1998 (16.09.98), 第2頁第16-25行 & JP, 10-310541, A, 第2頁第2欄第21-39行	1-2; 3-13
X; A	JP, 9-241189, A(セントラル硝子株式会社) 16.9月. 1997 (16.09.97), 特許請求の範囲, [0016], [0029], [0032]-[0033] (ファミリーなし)	3, 5, 6, 9-12; 1, 2, 4, 7, 8, 13
Y; A	WO, 97/24307, A1(Daikin Industries Ltd.) 10.7月. 1997 (10.07.97), 第7頁第16-21行, 実施例3 & JP, 9-183740, A & EP, 877009, A1, 第5頁第14-17行, EXAMPLE 3	12; 1-11, 13
A	DE, 19716337, A1(Elf Atochem S.A.) 20.11月. 97 (20.11.97) & FR, 2748473, A1 & GB, 2313118, A1 & JP, 10-87523, A	1-13

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 12. 99

国際調査報告の発送日

11.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官(権限のある職員)

唐木 以知良 印

4H 8018

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/06255

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	US, 5616819, A (Laroche Industries Inc.) 1. 4月. 1997 (01. 04. 97) & WO, 97/08117, A1 & EP, 854847, A1	1-13
A	WO, 97/27163, A1 (Daikin Industries Ltd.) 31. 7月. 1997 (31. 07. 97) & JP, 9-263553, A & EP, 885863, A1	1-13
P A	WO, 99/48849, A1 (Daikin Industries Ltd.) 30. 9月. 1999 (30. 09. 99) & JP, 11-269105, A	1-13